



NR/501872 #4

D. Kelly  
Patent 12/11/95

Attorney's Docket No. 022701-627

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of )  
)  
Olivier LEGENDRE et al ) Group Art Unit: Unassigned  
)  
Application No.: Unassigned ) Examiner: Unassigned  
)  
Filed: July 13, 1995 )  
)  
For: CATALYTIC TREATMENT OF )  
GASEOUS EFFLUENTS CONTAINING )  
VARYING AMOUNTS OF )  
SULFUR COMPOUNDS )

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir: \_\_\_\_\_

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

French Patent Application No. 94 08746

Filed: July 13, 1994

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application.

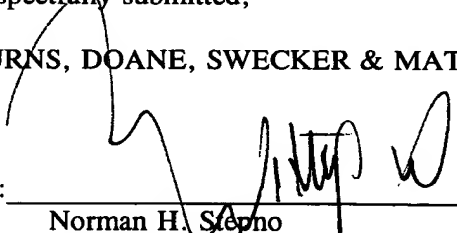
Said prior foreign application was referred to in the original oath or declaration.

Acknowledgement of receipt of this certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS

Date: July 13, 1995

By:   
Norman H. Stepano  
Registration No. 22,716

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

THIS PAGE BLANK (USPTO)



INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# BREVETS D'INVENTION

## CERTIFICATS D'UTILITÉ - CERTIFICATS D'ADDITION

### Copie officielle

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme, d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

**29 JUIN 1995**

Fait à Paris le \_\_\_\_\_

*Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef de Division*

Yves CAMPENON

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

# REQUETE

## EN DÉLIVRANCE D'UN TITRE DE PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE \*

1

a	<input checked="" type="checkbox"/>	BREVET D'INVENTION
b	<input type="checkbox"/>	CERTIFICAT D'UTILITÉ
c	<input type="checkbox"/>	DEMANDE DIVISIONNAIRE
d	<input type="checkbox"/>	TRANSFORMATION D'UNE DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

Pour a et c, précisez : Nature, N° et date de la demande initiale

## 2 OPTIONS OBLIGATOIRES au moment du dépôt (sauf pour le certificat d'utilité)

LE DEMANDEUR REQUIERT  
L'ETABLISSEMENT DIFFERE  
DU RAPPORT DE RECHERCHE \*☐ OUI☒ NONSI L'OPTION CHOISIE EST NON ET  
SI LE DEMANDEUR EST UNE  
PERSONNE PHYSIQUE IL  
REQUIERT LE PAIEMENT  
ECHELONNE DE LA REDEVANCE  
DE RAPPORT DE RECHERCHE☐ OUI☐ NON

NATURE

NUMERO

DATE DE LA DEMANDE INITIALE

DATE DE REMISE DES PIECES

13. JUL 1994

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

94 08746 -

DATE DE DEPOT

13.07.94 -

CODE POSTAL DU LIEU DE DEPOT

75

4. NUMERO DU POUVOIR PERMANENT

## 3 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE A CUI TOUTE LA CORRESPONDANCE DOIT ETRE ADRESSEE

CABINET LAVOIX  
2, place d'Estienne d'Orves

75441 PARIS CEDEX 09

5 REFERENCE DU CORRESPONDANT  
F 227/946 TELEPHONE DU CORRESPONDANT  
48.74.92.22

## 7 TITRE DE L'INVENTION

Catalyseurs pour le traitement de gaz contenant des composés  
soufrés; utilisation et procédé de traitement d'un gaz contenant  
des composés soufrés.

8 DEMANDEUR(S) : Nom et Prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination et forme juridique

N° SIREN

Société dite : RHÔNE-POULENC CHIMIE

## 9 ADRESSE(S) COMPLÈTE(S)

25, Quai Paul Doumer  
92408 COURBEVOIE CEDEX

PAYS

FRANCE

## 10 NATIONALITÉ(S)

Française

## 11 INVENTEUR(S)

LE DEMANDEUR EST L'UNIQUE  
INVENTEUR \*☐ OUI

Si la réponse est non voir notice explicative

☒ NON

## 12

SI LE DEMANDEUR EST UNE PERSONNE  
PHYSIQUE NON IMPOSABLE, IL  
REQUIERT\* OU A REQUIS LA REDUCTION  
DES REDEVANCES \*☐ OUI☐ NON☒ DE DÉPÔT

REDEVANCES VERSÉES

☒ DE RAPPORT DE RECHERCHE☐ DE REVENDEMENT DE PRIORITÉ☐ DE REVENDEMENT (à partir de la 11e)

## 13 DECLARATION DE PRIORITE

PAYS D'ORIGINE

DATE DE DEPOT

NUMERO

OU REQUETE DU BENEFICE DE

LA DATE DE DEPOT D'UNE

DEMANDE ANTERIEURE

## 14

DIVISIONS

ANTERIEURES A LA  
PRESENTE DEMANDE

N°

N°

N°

N°

15 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
NOM ET QUALITE DU SIGNATAIRE - N° D'INSCRIPTIONCABINET LAVOIX  
C. POLUS N° 92 1200

SIGNATURE DU PREPOSE A LA RECEPTION

SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE A L'INPI

**Division Administrative des Brevets**

**DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR**

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° d'enregistrement national

94 08 746

**Titre de l'invention :**

Catalyseurs pour le traitement de gaz contenant des composés soufrés; utilisation et procédé de traitement d'un gaz contenant des composés soufrés.

**Le (s) soussigné (s)**

Société dite : RHÔNE-POULENC CHIMIE  
25, Quai Paul Doumer  
92408 COURBEVOIE CEDEX  
FRANCE

**désigne (nt) en tant qu'inventeur (s)** (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

Christophe NEDEZ  
40, rue de l'Alma

92600 ASNIERES SUR SEINE  
FRANCE

Olivier LEGENDRE  
24 avenue de l'Orée du Bois  
95220 HERBLAY  
France

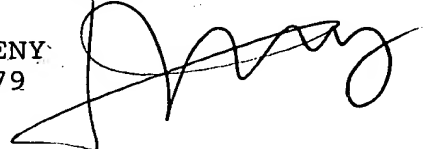
**NOTA :** A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire PARIS, le 2 Août 1994

CABINET LAVOIX

M. MONCHENY  
N° 92-1179

p.

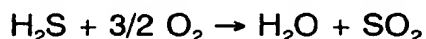


La présente invention concerne des catalyseurs pour le traitement de gaz, notamment des effluents gazeux industriels, contenant des composés soufrés, en vue de la production de soufre élémentaire.

Elle concerne plus particulièrement des catalyseurs pour la  
 5 réaction de Claus et/ou la réaction d'hydrolyse des composés organiques du soufre.

Dans le procédé Claus classique, auquel n'est d'ailleurs pas limitée l'invention, la récupération du soufre à partir de gaz renfermant de l'hydrogène sulfuré et éventuellement des dérivés organiques du soufre  
 10 comporte deux étapes.

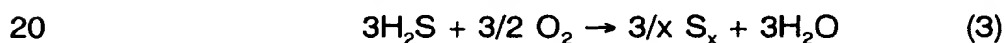
Dans une première étape, on brûle l'hydrogène sulfuré en présence d'une quantité d'air contrôlée pour transformer une partie de l'hydrogène sulfuré en anhydride sulfureux selon la réaction (1) suivante :



15 puis, dans une deuxième étape, on fait passer le mélange gazeux obtenu dans des convertisseurs en série renfermant un lit de catalyseur sur lequel a lieu la réaction de Claus (2) proprement dite :



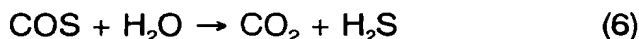
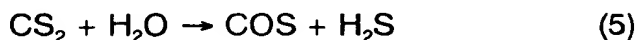
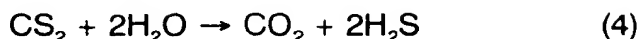
Le bilan global de la réaction est donc (3) :



Par ailleurs, outre l'hydrogène sulfuré, les gaz peuvent contenir des composés organiques du soufre tels que  $\text{CS}_2$  et  $\text{COS}$  qui sont généralement stables au niveau des convertisseurs catalytiques et qui contribuent à accroître de 20 à 50 % les émissions de  $\text{SO}_2$  et de composés  
 25 sulfurés dans l'atmosphère après incinération des fumées. Ces composés très gênants sont soit déjà contenus dans le gaz à traiter, soit formés au cours de la première étape d'oxydation conduite à température élevée.

Ces composés peuvent être éliminés par plusieurs types de

réaction en particulier par hydrolyse selon les réactions :



5 ceci pour limiter en queue d'usine à soufre, les rejets d'effluents toxiques.

Ces réactions s'effectuent également sur un lit catalytique, avantageusement avec un catalyseur à base de titane, d'oxyde de cérium ou d'oxyde de zirconium ou d'alumine.

10 Elles interviennent généralement simultanément à la réaction de Claus (2) dans les convertisseurs.

A cet effet, les catalyseurs employés doivent présenter les meilleures activités possibles, mais également la meilleure résistance aux contraintes d'utilisation, en fonction du temps.

15 L'alumine est couramment employée dans le cadre de ces applications, comme catalyseur. Une de ses principales causes de désactivation est due à la formation de sulfates, à sa surface, qui réduisent ses performances catalytiques de manière souvent drastique.

20 Les travaux des inventeurs ont permis de mettre en évidence l'importance déterminante du taux de sodium de l'alumine en tant que facteur de désactivation, notamment par sulfatation.

Conformément à la présente invention, le catalyseur du type décrit ci-dessus est caractérisé par une teneur en sodium de l'alumine choisie dans une gamme déterminée.

25 L'invention a ainsi pour objet un catalyseur pour le traitement de gaz contenant des composés soufrés et/ou l'hydrolyse de composés organiques du soufre, comprenant comme composé essentiel de l'alumine catalytiquement active contenant du sodium, caractérisé en ce que la teneur en sodium de l'alumine est choisie dans la plage comprise entre 400 ppm et 2700 ppm de  $\text{Na}_2\text{O}$  en poids.



La sélection de la plage de concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$  selon l'invention était totalement inattendue dans la mesure où l'état de la technique enseignait des taux de sodium aussi faibles que possible en raison de l'effet néfaste de  $\text{Na}_2\text{O}$  sur l'alumine au cours d'une réaction de Claus.

La teneur en sodium de l'alumine du catalyseur selon l'invention est plus avantageusement comprise entre 700 ppm et 2600 ppm.

Le catalyseur selon l'invention comprend l'alumine en tant que composant catalytiquement actif dans une proportion pondérale pouvant varier entre 0,5 à 100 %, et de préférence de 60 à 99 % environ par rapport au poids total du catalyseur fini.

Le catalyseur selon l'invention peut également comprendre en proportion moindre par rapport à l'alumine d'autres oxydes tels que l'oxyde de titane, la silice, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cerium, l'oxyde d'étain, les oxydes de terres rares trivalents, l'oxyde de molybdène, l'oxyde de cobalt, l'oxyde de nickel, l'oxyde de fer ou analogues.

Les oxydes autres que l'alumine peuvent représenter de 0 à 40 % du poids du catalyseur.

Les catalyseurs de l'invention peuvent, en outre, comprendre un ou plusieurs constituants choisis parmi les argiles, silicates, sulfates d'un métal alcalino-terreux ou d'ammonium, les fibres céramiques, les fibres d'amiante.

Ils peuvent également comprendre des additifs pour faciliter la mise en forme et des additifs pour améliorer leurs propriétés mécaniques finales.

A titre d'exemple d'additifs, on peut citer notamment : la cellulose, la carboxyméthyl-cellulose, la carboxyéthyl-cellulose, du tall-oil, les gommes xanthane, des agents tensio-actifs, des agents flocculants comme les polyacrylamides, le noir de carbone, les amidons, l'acide stéarique, l'alcool polyacrylique, l'alcool polyvinylique, des biopolymères, le

glucose, les polyéthylènes glycols, etc.

L'alumine utilisée pour le catalyseur selon l'invention peut être obtenue comme décrit dans FR-2 527 197 par traitement dans un milieu aqueux ayant un pH inférieur à 9 d'une poudre d'alumine active  
5 obtenue par déshydratation rapide d'hydrargillite dans un courant de gaz chauds, séchage par atomisation, puis calcination selon le procédé décrit dans EP-15196.

Elle peut aussi être obtenue de manière avantageuse comme décrit dans FR-2 449 650 par traitement d'une poudre d'alumine  
10 active présentant une structure mal cristallisée et/ou amorphe dans un milieu aqueux ayant un pH inférieur à 9, une alumine de structure mal cristallisée étant telle que définie dans ce document.

L'alumine selon l'invention peut également être obtenue par mélange d'une alumine obtenue selon le procédé décrit dans FR-2 449 650  
15 et d'une alumine obtenue selon un autre procédé décrit dans FR-2 527 197 consistant en une déshydratation rapide d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes d'aluminium et plus particulièrement d'hydrargillite dans un courant de gaz chaud; cette déshydratation étant opérée dans n'importe quel appareillage approprié à l'aide d'un courant de gaz chauds, la température d'entrée des  
20 gaz dans l'appareillage variant généralement de 400 à 1200° C environ, le temps de contact de l'hydroxyde ou de l'oxyhydroxyde avec les gaz chauds étant généralement compris entre une fraction de seconde et 4-5 secondes. Ce procédé est décrit plus en détail dans FR-1 108 011. Le mélange d'une alumine obtenue par le procédé décrit dans le document  
25 FR-2 449 650 et d'une alumine obtenue par le procédé décrit dans FR-2 527 197 permet, par un réglage simple de la proportion de chacune des aluminés ainsi obtenues, d'obtenir une alumine finale présentant un taux de  $\text{Na}_2\text{O}$  souhaité. En effet, une alumine obtenue par calcination rapide d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes d'aluminium conduit à une alumine ayant  
30 un taux élevé de  $\text{Na}_2\text{O}$ , de l'ordre de 3500 ppm. Après traitement en milieu

aqueux à pH inférieur à 9, le taux de  $\text{Na}_2\text{O}$  est considérablement abaissé (moins de 1000 ppm). L'addition de l'alumine préparé selon le second procédé permet alors l'obtention d'une alumine ayant un taux de  $\text{Na}_2\text{O}$  compris entre moins de 1000 ppm et 2700 ppm.

5 Le catalyseur selon l'invention est ensuite mis sous une forme appropriée éventuellement après imprégnation sur un support généralement réfractaire.

A titre d'exemple, le catalyseur peut être obtenu par malaxage des différents constituants du catalyseur et extrusion de la pâte minérale obtenue, par pastillage, mise en forme sous forme de billes au  
10 drageoir tournant ou au tambour, ou tout autre procédé connu d'agglomération d'une poudre contenant de l'alumine et éventuellement d'autres ingrédients choisis parmi ceux mentionnés ci-dessus.

Il peut également s'agir d'alumine éventuellement addition-  
15 née des autres ingrédients simplement concassée et ne présentant pas de forme particulière.

Il est toutefois avantageux que l'alumine se présente sous forme de billes d'un diamètre compris entre 1,5 et 10 mm et plus particulièrement 3 et 7 mm.

20 Les catalyseurs présentant les caractéristiques de l'invention sont hautement efficaces à la fois pour catalyser la réaction de Claus (équation (2)) et les réactions d'hydrolyse de composés organiques du soufre (équations (4), (5) et (6)).

L'invention a donc également pour objet l'utilisation d'un  
25 catalyseur tel que décrit précédemment pour traiter des gaz contenant des composés soufrés en vue de la production de soufre élémentaire par mise en oeuvre de la réaction de Claus ainsi que pour traiter des gaz contenant des composés organiques du soufre par mise en oeuvre d'une réaction d'hydrolyse.

30 L'invention a enfin pour objet des procédés de traitement

de gaz contenant des composés soufrés par mise en oeuvre de la réaction de Claus ou par hydrolyse par passage de ces gaz sur un lit catalytique caractérisé en ce qu'au moins une partie du catalyseur est constituée par un catalyseur tel que décrit précédemment.

5 On donnera ci-après des exemples de réalisation d'un catalyseur selon l'invention en se référant à la Figure annexée représentant l'indice de conversion du  $\text{CS}_2$  en fonction du taux de  $\text{Na}_2\text{O}$  de catalyseurs selon l'invention.

#### EXEMPLE 1

10 De l'hydrargillite est déshydratée rapidement à  $1000^\circ\text{C}$ , à l'aide d'un courant de gaz chaud pour obtenir un produit A. A contient 3600 ppm de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Une partie du produit A est traitée en milieu aqueux selon le procédé défini dans EP-15196, pour donner un produit B : son taux de  $\text{Na}_2\text{O}$  est alors de 800 ppm en poids. Un mélange 50:50 des alumines A et  
15 B est effectué, avant granulation en billes de diamètre inclus entre 3,1 et 6,3 mm. Ces billes présentent alors un taux de sodium de 2200 ppm en poids exprimé en  $\text{Na}_2\text{O}$ .

#### EXEMPLE 2

20 De la même manière qu'à l'exemple 1, on prépare des catalyseurs présentant les taux de  $\text{Na}_2\text{O}$  égaux à 400, 600, 1700, 2200, 2700, 3000 et 3700 ppm.

Ces catalyseurs sont testés en tant que catalyseur de 1er réacteur ( $\text{R}_1$ ) et de 2ème réacteur ( $\text{R}_2$ ) dans un procédé Claus.

25 En  $\text{R}_1$ , la réaction cruciale, car la plus difficile à mener à bien, est la réaction d'hydrolyse du COS et surtout du  $\text{CS}_2$ . En  $\text{R}_2$ , la température plus faible et la plus faible teneur en  $\text{H}_2\text{S}$  rend la réaction de Claus traditionnelle plus discriminante, du fait des problèmes plus préoccupants liés à la sulfatation de l'alumine.

30 Les tendances constatées, en hydrolyse du  $\text{CS}_2$  en  $\text{R}_1$ , et

en réaction de Claus en  $R_2$ , sont toujours retrouvées : si un catalyseur A est plus efficace qu'un catalyseur B en  $R_1$ , A est aussi plus efficace que B en  $R_2$ .

5 Ainsi, ne sont rapportés ici que des résultats de catalyse d'hydrolyse du  $CS_2$ , en condition  $R_1$ .

Des tests de catalyse ont donc été conduits en mettant en présence des catalyseurs un gaz à traiter dont la composition volumique est la suivante :

	$H_2S$	6 %
10	$SO_2$	4 %
	$CS_2$	1 %
	$H_2O$	30 %
	$N_2$	59 %.

15 La mise en contact est effectuée dans un réacteur à  $320^\circ C$ , en fonctionnement isotherme, sous une teneur en oxygène de 10 ppm en volume et avec des temps de contact variables.

Pour un volume identique de réacteur rempli de catalyseur et un débit d'entrée identique de gaz à traiter, on compare les performances des différents catalyseurs en mesurant l'activité d'hydrolyse et en analysant 20 par chromatographie en phase gazeuse l' $H_2S$ , le  $SO_2$ , le COS et le  $S_2$  contenus dans les gaz en sortie du réacteur.

La conversion du  $CS_2$  est ainsi mesurée après obtention d'un palier stable pour la teneur en produits de réaction en sortie du réacteur.

25 Les performances des catalyseurs sont exprimées par leur indice de conversion I et calculés comme suit.

Pour chaque test catalytique, on mesure le taux de conversion de  $CS_2$  correspondant au catalyseur employé.

L'indice I est égal au rapport en pourcentage du taux de 30 conversion du catalyseur testé au taux de conversion atteint avec le

catalyseur ayant une teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  de 3000 ppm.

Il vaut donc 100 pour le catalyseur ayant un taux de  $\text{Na}_2\text{O}$  de 3000 ppm.

5 Les résultats sont illustrés sur la Figure annexée qui montre que pour la plage de  $\text{Na}_2\text{O}$  comprise entre 400 et 2700 ppm, l'indice de conversion du  $\text{CS}_2$  est très avantageux.

Cet indice est plus particulièrement avantageux pour la plage préférée selon l'invention comprise entre 700 et 2600 ppm.

### REVENDEICATIONS

1. Catalyseur pour le traitement de gaz contenant des composés soufrés et/ou l'hydrolyse de composés organiques du soufre, comprenant comme composé essentiel de l'alumine catalytiquement active  
5 contenant du sodium, caractérisé en ce que la teneur en sodium de l'alumine est choisie dans la plage comprise entre 400 ppm et 2700 ppm de  $\text{Na}_2\text{O}$  en poids.

2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en sodium de l'alumine est choisie dans la plage comprise  
10 entre 700 ppm et 2600 ppm de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

3. Catalyseur selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,5 à 100 % en poids d'alumine, de préférence de 60 à 99 %.

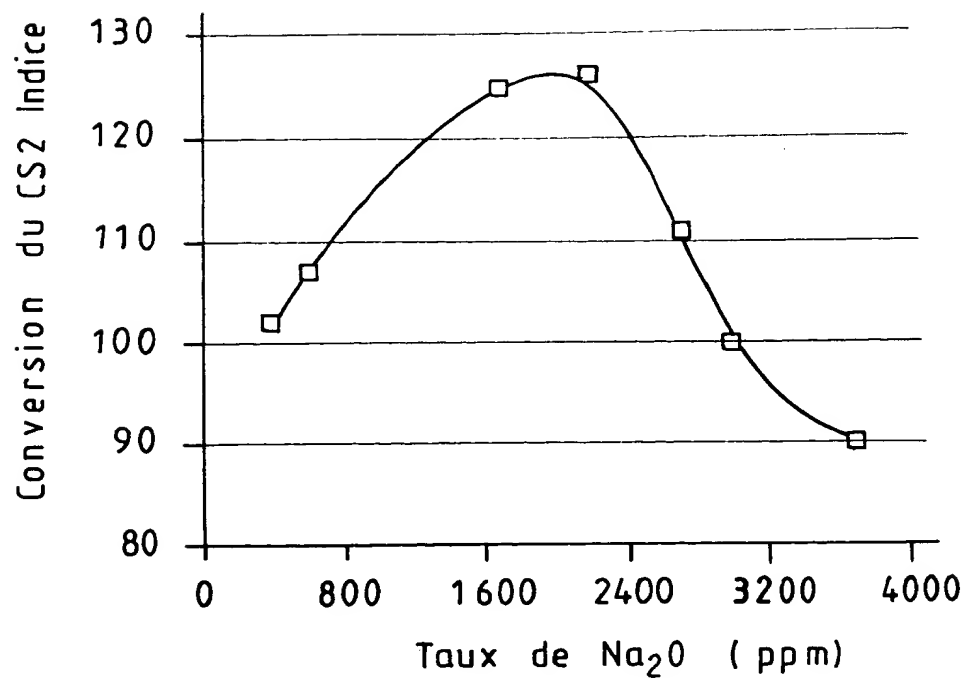
4. Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications précédentes pour traiter des gaz contenant des composés soufrés en vue  
15 de la production de soufre élémentaire par mise en oeuvre de la réaction de Claus.

5. Utilisation du catalyseur selon l'une des revendication 1 à 3 pour traiter des gaz contenant des composés organiques du soufre par hydrolyse de ces composés organiques.  
20

6. Procédé de traitement d'un gaz contenant des composés soufrés par passage d'un gaz sur un lit de catalyse constitué de particules de catalyseur caractérisé en ce qu'au moins une partie des particules de catalyseur est constituée par le catalyseur selon l'une des revendications  
25 1 à 3.

7. Procédé de traitement d'un gaz contenant des composés organiques du soufre, par passage du gaz sur un lit de catalyseur constitué de particules de catalyseur, caractérisé en ce qu'au moins une partie des particules de catalyseur est constituée par le catalyseur selon l'une des  
30 revendications 1 à 3.

1 / 1





### REVENDICATIONS

- 5                    1. Catalyseur pour le traitement de gaz contenant des composés soufrés et/ou l'hydrolyse de composés organiques du soufre, comprenant comme composé essentiel de l'alumine catalytiquement active contenant du sodium, caractérisé en ce que la teneur en sodium de l'alumine est choisie dans la plage comprise entre 1700 ppm et 2200 ppm de  $\text{Na}_2\text{O}$  en poids.
- 10                   2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,5 à 100 % en poids d'alumine, de préférence de 60 à 99 %.
3. Utilisation du catalyseur selon la revendication 1 ou 2, pour traiter des gaz contenant des composés soufrés en vue de la production de soufre élémentaire par mise en oeuvre de la réaction de Claus.
- 15                   4. Utilisation du catalyseur selon la revendication 1 ou 2, pour traiter des gaz contenant des composés organiques du soufre par hydrolyse de ces composés organiques.
- 20                   5. Procédé de traitement d'un gaz contenant des composés soufrés par passage d'un gaz sur un lit de catalyse constitué de particules de catalyseur caractérisé en ce qu'au moins une partie des particules de catalyseur est constituée par le catalyseur selon la revendication 1 ou 2.
- 25                   6. Procédé de traitement d'un gaz contenant des composés organiques du soufre, par passage du gaz sur un lit de catalyseur constitué de particules de catalyseur, caractérisé en ce qu'au moins une partie des particules de catalyseur est constituée par le catalyseur selon la revendication 1 ou 2.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**